

09/744052

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 1 日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81433 A1

(51) 国際特許分類: C08F 4/654, 4/658, 10/00, 2/02, 2/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03234

(22) 国際出願日: 2000 年 5 月 19 日 (19.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-123216 2000 年 4 月 24 日 (24.04.2000) JP
特願2000-123217 2000 年 4 月 24 日 (24.04.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo (JP).

(SADASHIMA, Takanori) [JP/JP]. 金丸正実 (KANAMARU, Masami) [JP/JP]. 太田 剛 (OTA, Tsuyoshi) [JP/JP]. 船橋英雄 (FUNABASHI, Hideo) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 渡辺喜平 (WATANABE, Kihei); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目32番 第一NSビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, ID, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

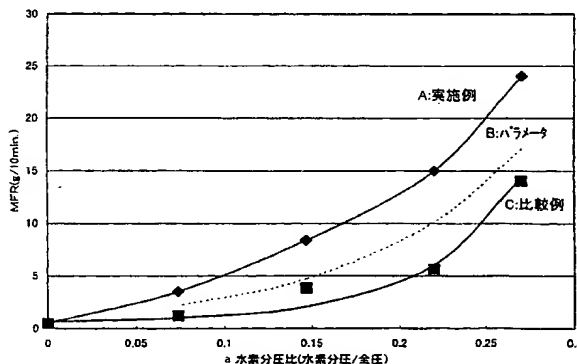
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 貞嶋孝典

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR BULK POLYMERIZATION, CATALYST FOR VAPOR PHASE POLYMERIZATION, METHOD OF POLYMERIZATION USING THESE, AND OLEFIN POLYMER OBTAINED WITH THESE

(54) 発明の名称: バルク重合用触媒、気相重合用触媒、これらを用いた重合方法、およびこれらを用いて得られるオレフィン重合体



A... PROPORTION OF PARTIAL HYDROGEN PRESSURE (PARTIAL HYDROGEN PRESSURE/TOTAL PRESSURE)
A... EXAMPLE
B... PARAMETER
C... COMPARATIVE EXAMPLE

(57) Abstract: A catalyst for bulk polymerization or vapor phase polymerization which has a high catalytic activity in bulk polymerization or vapor phase polymerization and which, when used in the presence of a small amount of hydrogen, gives an olefin polymer having excellent melt flowability and stereoregularity. The polymerization catalyst, which is for use in the bulk polymerization or vapor phase polymerization of an α -olefin compound in the presence of hydrogen, is one obtained by contacting the following ingredients (A) to (C): (A) a solid catalyst component comprising (a) a magnesium compound, (b) titanium tetrachloride, and (c) a dialkyl phthalate (each alkyl represents a C_{3-20} linear or branched hydrocarbon group), (B) an organoaluminum compound, and (C) an organosilicon compound represented by the following general formula (1). $(R^1)(R^2CH_2)Si(OR^3)(OR^4)$ (1)

[続葉有]

RECEIVED
NOV 29 2001
Technology Center 2600

WO 01/81433 A1



(57) 要約:

バルク重合時や気相重合時の重合活性が高く、また、少量の水素添加により、優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合用触媒や気相重合用触媒等を提供する。

α -オレフィン化合物を水素存在下にバルク重合あるいは気相重合するための触媒であって、下記 (A) ~ (C) 成分を接触させてなる重合用触媒である。

(A) (a) マグネシウム化合物と、

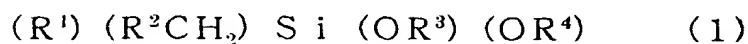
(b) 四塩化チタンと、

(c) フタル酸ジアルキル (アルキル基は炭素数 3 ~ 20 の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。) と、

からなる固体触媒成分

(B) 有機アルミニウム化合物

(C) 下記一般式 (1) で表わされる有機ケイ素化合物



明 細 書

バルク重合用触媒、気相重合用触媒、これらを用いた重合方法、
およびこれらを用いて得られるオレフィン重合体

技術分野

本発明は、 α -オレフィン化合物のバルク重合用触媒、気相重合用触媒、これらを用いた α -オレフィン化合物の重合方法、およびこれらを用いて得られるオレフィン重合体に関する。

より詳しくは、原料モノマーである α -オレフィン化合物を水素存在下にバルク重合あるいは気相重合した際に、重合活性が高く、少量の水素添加によって優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合用触媒や気相重合用触媒（単に、それぞれ触媒と称する場合がある。）、これらの重合用触媒を用いた α -オレフィン化合物の重合方法、およびこれらの重合用触媒を用いて得られるオレフィン重合体に関する。

背景技術

従来、 α -オレフィン化合物を重合して、オレフィン重合体を得る際の触媒として、チーグラ系触媒が広く知られており、このような触媒の一例が、特開平2-163104号公報や、特表平8-509263号公報に開示されている。

具体的に、特開平2-163104号公報に開示された触媒は、

（A1）Si-O結合を有する有機ケイ素化合物の存在下、ハロゲン化チタンを、有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物で処理した後、エーテル化合物と、四塩化チタンと、エステル化合物との混合物で処理して得られる三価チタン含有固体触媒成分と、

（B1）有機アルミニウム化合物と、

（C1）ジアルキルジアルコキシシラン等と、

から構成されている。

また、特表平8-509263号公報に開示された触媒も、（A2）マグネシ

ウム原子、ハロゲン原子、およびチタン等の遷移金属原子を含有する固体化合物と、

(B 2) 有機アルミニウム誘導体と、

(C 2) ジアルキルジアルコキシシラン等と、

から構成されている。

ところで、一般に、 α -オレフィン化合物をバルク重合したり、気相重合したりする場合、水素等の連鎖移動剤を使用して、オレフィン重合体の分子量を低下させることにより、熔融流動性（メルトフローレート、MFR）を高める方法がとられている。

しかしながら、特開平2-163104号公報や、特表平8-509263号公報に開示された触媒によれば、以下のような問題点が見られた。

(1) バルク重合や気相重合により立体規則性に優れたオレフィン重合体を得られるものの、水素使用量に対する熔融流動性の依存性が小さく、そのため、当該触媒は、熔融流動性の高いオレフィン重合体を製造する目的には不利であった。

この点、第1図を参照して具体的に説明すると、バルク重合する際の水素分圧が0.25MPa（ゲージ）の場合、得られるオレフィン重合体のMFR（JIS-K7210準拠）は、約1.2g/10分であるのに対し、水素分圧を1MPa（ゲージ）に増加した場合であっても、得られるオレフィン重合体のMFRは、約1.4g/10分であった。

また、第2図によれば、気相重合する際の水素分圧が0.01MPa（ゲージ）の場合、得られるオレフィン重合体のMFR（JIS-K7210準拠）は、約0.03g/10分であるのに対し、水素分圧を0.09MPa（ゲージ）に増加した場合であっても、得られるオレフィン重合体のMFRは、約2.5g/10分であった。

すなわち、従来の触媒では、オレフィン重合体の熔融流動性を低下させるためには、多量の水素を使用しなければならなかった。

(2) 上述した触媒を用いて熔融流動性の高いオレフィン重合体をバルク重合や気相重合する場合、得られるオレフィン重合体の立体規則性を低下させなければならないという問題が見られた。

すなわち、オレフィン重合体の立体規則性と、熔融流動性とは、一般に相反する特性であるため、熔融流動性の高いオレフィン重合体を製造する場合には、立体規則性を低下させなければならず、したがって、かかる立体規則性の低下に伴い、オレフィン重合体の耐熱性や耐クリープ性等が低下するという問題が見られた。

(3) 上述した触媒を用いて熔融流動性の高いオレフィン重合体をバルク重合や気相重合する場合、より多くの水素を使用する必要があった。したがって、安全性確保の観点から、製造装置の耐圧性を高めなければならないという問題が見られた。

(4) さらに、上述した触媒を用いた場合、多量の水素を使用すると、バルク重合時や気相重合時の水素分圧の増加に伴い、相対的にモノマー分圧が低下するという問題が見られた。したがって、それに伴いオレフィン重合体の生産性が低下するという問題が見られた。

すなわち、バルク重合や気相重合において重合活性に優れており、しかも、優れた立体規則性を維持したまま、少量の水素の添加によって容易に所望の分子量や、熔融流動性を有するオレフィン重合体を得られる触媒が望まれていた。

したがって、本発明は、このような問題点を考慮してなされたものであり、特定の固体触媒と、有機アルミニウム化合物と、特定の有機ケイ素化合物とを組み合わせることにより、バルク重合時や気相重合時の重合活性が高く、また、少量の水素添加によって、立体規則性を維持したまま、優れた熔融流動性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合用触媒や気相重合用触媒を提供することを目的とする。

また、本発明は、このようなバルク重合用触媒や気相重合用触媒を用いた、優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を効率的に与えるバルク重合方法や気相重合方法を提供することを目的とする。

さらにまた、本発明は、このようなバルク重合用触媒や気相重合用触媒を用いて得られる、優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を提供することを目的とする。

発明の開示

[1] 本発明における一つの態様（第1の発明）は、 α -オレフィン化合物を水素存在下にバルク重合するための触媒であって、下記（A）～（C）成分を接触させてなるバルク重合用触媒であり、また、本発明における別の態様（第2の発明）は、 α -オレフィン化合物を水素存在下に気相重合するための触媒であって、下記（A）～（C）成分を接触させてなる気相重合用触媒である。

（A）（a）マグネシウム化合物と、

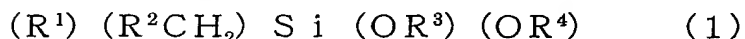
（b）四塩化チタンと、

（c）フタル酸ジアルキル（アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。）と、

からなる固体触媒成分

（B）有機アルミニウム化合物

（C）下記一般式（1）で表わされる有機ケイ素化合物



[一般式（1）中、 R^1 は、炭素数3～12の脂環式炭化水素基、 R^2 は、炭素数3～20の分岐状炭化水素基、 R^3 および R^4 は、炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

（C）成分として、このような特定の環状アルキルジアルコキシシランを外部ドナーとして使用することにより、重合活性が高くなり、少量の水素によって優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合用触媒や気相重合用触媒を提供することができる。

[2] 第1の発明および第2の発明を構成するにあたり、それぞれ（C）成分における R^1 が、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基であることが好ましい。

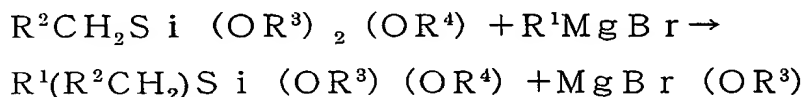
（C）成分として、このような特定の環状アルキルジアルコキシシランを外部ドナーとして使用することにより、重合活性がより高くなり、少量の水素によって優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合

用触媒や気相重合用触媒を提供することができる。

〔3〕 第1の発明および第2の発明を構成するにあたり、それぞれ（C）成分が、シクロペンチルイソブチルジメトキシシランまたはシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランであることが好ましい。

（C）成分として、このような特定の環状アルキルジアルコキシシランを外部ドナーとして使用することにより、重合活性がさらに高くなる一方、より少量の水素によって優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合用触媒や気相重合用触媒を提供することができる。

〔4〕 第1の発明および第2の発明を構成するにあたり、（C）成分が、以下の反応式により得られる有機ケイ素化合物であることが好ましい。



〔反応式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、一般式（1）における R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 と同様の内容である。〕

（C）成分が、このようにして得られた有機ケイ素化合物であれば、純度が高く、しかも製造コストが安いという特徴がある。したがって、重合活性がより高くなり、少量の水素によって優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合用触媒や気相重合用触媒を提供することができる。

〔5〕 第1の発明を構成するにあたり、触媒活性を 600 kg/g Ti 以上の値とすることが好ましく、また、第2の発明を構成するにあたり、触媒活性を 700 kg/g Ti 以上の値とすることが好ましい。

このような触媒活性を有するバルク重合用触媒や気相重合用触媒であれば、 α -オレフィン化合物に対する重合活性が確実に高くなる一方、重合条件を制御することが容易となる。

〔6〕 第1の発明および第2の発明を構成するにあたり、（A）成分が、（d）

成分として、四塩化ケイ素をさらに接触させて得られる固体触媒成分であることが好ましい。

このように内部ドナーを含むバルク重合用触媒や気相重合用触媒であれば、重合活性がより高くなり、また、少量の水素によって優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合用触媒や気相重合用触媒を提供することができる。

[7] 第1の発明および第2の発明を構成するにあたり、(A)成分が、以下の工程①～③を順次を実施して得られる固体触媒成分であることが好ましい。

- ① (a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素とを接触させる工程
- ② (c) フタル酸ジアルキル（アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。）を接触させる工程
- ③ (b) 四塩化チタンを高温状態で接触させる工程

このような順序で(b)四塩化チタン等を接触させて得られた固体触媒成分であれば、(a)マグネシウム化合物に対して、(b)四塩化チタンを十分かつ強固に担持させることができる。したがって、重合活性がより高く、少量の水素添加によって優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合用触媒や気相重合用触媒を提供することができる。

[8] 第1の発明および第2の発明を構成するにあたり、(A)成分が、以下の工程①～④を順次を実施して得られる固体触媒成分であることが好ましい。

- ① (a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素とを接触させる工程
- ② (c) フタル酸ジアルキル（アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。）を接触させる工程
- ③ (b) 四塩化チタンを高温状態で接触させる工程
- ④ 炭化水素系溶剤を用いて洗浄後、(b)四塩化チタンをさらに添加して、高温状態で接触させる工程

このように(b)四塩化チタンを複数回接触させて得られた固体触媒成分であれば、(a)マグネシウム化合物に対して、(b)四塩化チタンを十分かつ強固に

担持させることができる。したがって、重合活性がより高く、少量の水素添加によって優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合用触媒や気相重合用触媒を提供することができる。

[9] 本発明における別の態様（第 3 の発明）は、下記（A）～（C）成分を接触させてなるバルク重合用触媒を用いて、水素存在下に α -オレフィン化合物をバルク重合することを特徴とするバルク重合方法であり、本発明における別の態様（第 4 の発明）は、下記（A）～（C）成分を接触させてなる気相重合用触媒を用いて、水素存在下に α -オレフィン化合物を気相重合することを特徴とする気相重合方法である。

（A）（a）マグネシウム化合物と、

（b）四塩化チタンと、

（c）フタル酸ジアルキル（アルキル基は炭素数 3 ～ 20 の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。）と、

からなる固体触媒成分

（B）有機アルミニウム化合物

（C）上記一般式（1）で表わされる有機ケイ素化合物

[10] 第 3 の発明および第 4 の発明を実施するにあたり、水素分圧を 0.01 ～ 5 MPa の範囲内の値とすることが好ましい。

このようにバルク重合方法や気相重合方法を実施することにより、得られるオレフィン重合体の流動性や、立体規則性のバランスを容易に採ることができる。また、水素分圧がこのような範囲内の値であれば、適当な重合活性が得られ、しかも容器の耐圧設計も比較的容易となる。

[11] 第 3 の発明および第 4 の発明を実施するにあたり、 α -オレフィン化合物が、プロピレンであることが好ましい。

[12] 本発明における別の態様（第 5 の発明）は、下記（A）～（C）成分

を含むバルク重合用触媒を用いて、水素存在下に α -オレフィン化合物をバルク重合して得られることを特徴とするオレフィン重合体であり、また、本発明における別の態様（第6の発明）は、下記（A）～（C）成分を含む気相重合用触媒を用いて、水素存在下に α -オレフィン化合物を気相重合して得られることを特徴とするオレフィン重合体である。

（A）（a）マグネシウム化合物と、

（b）四塩化チタンと、

（c）フタル酸ジアルキル（アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。）と、

からなる固体触媒成分

（B）有機アルミニウム化合物

（C）上記一般式（1）で表わされる有機ケイ素化合物

[13] 第5の発明および第6の発明を構成するにあたり、JIS-K7210に準拠し、230℃、2.16 kgf/cm²の条件で測定されるオレフィン重合体のメルトフローレートを0.01～500 g/10分の範囲内の値とすることが好ましい。

このようなメルトフローレートを有するオレフィン重合体であれば、流動性や、立体規則性のバランスを容易に採ることができる。

[14] 第5の発明を構成するにあたり、オレフィン重合体のメルトフローレートの絶対値をMIとし、バルク重合時の水素分圧（MPa）を P_H とし、バルク重合時の全圧（MPa）を P_T としたときに、以下の関係式（2）を満足することが好ましい。

$$MI \geq 1.0 \exp(10.5 \times P_H / P_T) \quad (2)$$

また、第6の発明を構成するにあたり、オレフィン重合体のメルトフローレートの絶対値をMIとし、気相重合時の水素分圧（MPa）を P_H とし、気相重合時の全圧（MPa）を P_T としたときに、以下の関係式（3）を満足することが好ましい。

$$MI \geq 0.045 \exp(155 \times P_H / P_T) \quad (3)$$

このような関係式(2)や(3)を満足することにより、優れた熔融流動性を有するオレフィン重合体を提供することができる。

[15] 第5の発明および第6の発明を構成するにあたり、ソックスレー抽出装置を用いて、沸騰ヘプタン溶媒使用、抽出時間5時間の条件で測定されるオレフィン重合体のヘプタン不溶分量を90重量%以上の値とすることが好ましい。

このようなヘプタン不溶分量の値を有することにより、優れた立体規則性を有するオレフィン重合体を得ることができる。

図面の簡単な説明

第1図は、第5の実施形態のオレフィン重合体におけるバルク重合時の水素分圧と、得られるオレフィン重合体のメルトフローレートとの関係を説明するために供する図である。

第2図は、第6の実施形態のオレフィン重合体における気相重合時の水素分圧と、得られるオレフィン重合体のメルトフローレートとの関係を説明するために供する図である。

発明を実施するための最良の実施形態

以下、本発明(第1～第6の発明)に関する実施形態(第1～第6実施形態)について具体的に説明する。

[第1の実施形態]

第1の実施形態は、第1の発明に関する実施形態であり、 α -オレフィン化合物を水素存在下にバルク重合するための触媒であって、下記(A)～(C)成分を接触させてなるバルク重合用触媒である。

(A) (a) マグネシウム化合物と、

(b) 四塩化チタンと、

(c) フタル酸ジアルキル(アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基

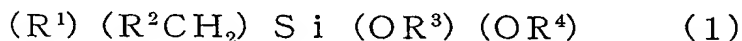
または分岐状炭化水素基を表わす。) と、

必要に応じて (d) 四塩化ケイ素化合物と、

からなる固体触媒成分

(B) 有機アルミニウム化合物

(C) 下記一般式 (1) で表わされる有機ケイ素化合物



[一般式 (1) 中、 R^1 は、炭素数 3 ～ 12 の脂環式炭化水素基、 R^2 は、炭素数 3 ～ 20 の分岐状炭化水素基、 R^3 および R^4 は、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。]

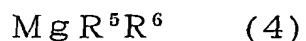
1. (A)成分

(A)成分の固体触媒成分は、以下に示すような (a) 成分のマグネシウム化合物と、(b) 成分の四塩化チタンと、(c) 成分のフタル酸ジアルキルと、必要に応じて (d) 四塩化ケイ素化合物とを接触させて得られる接触物である。

(1) (a) 成分

①種類

(a)成分のマグネシウム化合物の種類としては、特に制限されるものではないが、下記一般式 (4) で表されるマグネシウム化合物であることがより好ましい。



[一般式 (4) 中、 R^5 および R^6 は、相互に独立であり、炭化水素基、 OR^7 で表される基 (R^7 は、炭化水素基)、またはハロゲン原子を表す。]

ここで、 R^5 、 R^6 および R^7 で表される炭化水素基としては、相互に独立であり、炭素数 1 ～ 12 個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。また、 R^5 および R^6 のハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素を挙げることができる。

したがって、一般式 (4) で表されるマグネシウム化合物の具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エ

チルブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム等のアルキルマグネシウムやアリールマグネシウム；

ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキシロキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキシロキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウムやアリーロキシマグネシウム；

エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムクロリド、*t*-ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムイオダイド等のアルキルマグネシウムハライドやアリールマグネシウムハライド；

ブトキシマグネシウムクロリド、シクロヘキシロキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムブロミド、ブトキシマグネシウムブロミド、エトキシマグネシウムイオダイド等のアルコキシマグネシウムハライドやアリロキシマグネシウムハライド；

塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムの一種単独または二種以上の組み合わせを挙げることができる。

また、これらのマグネシウム化合物のうち、塩化マグネシウム、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウムであることがより好ましい。これらのマグネシウム化合物であれば、粒径の制御が容易であるばかりか、より立体規則性に優れたオレフィン重合体を重合することができるためである。

また、かかるマグネシウム化合物には、ヨウ素などのハロゲン原子、ケイ素、アルミニウム等の他の元素を含有することもできるし、アルコール、エーテル、エステル類等の電子供与体を含有することも好ましい。

さらに、かかるマグネシウム化合物は、シリカ、アルミナ、ポリスチレン等の担体に担持されていることも好ましい。

②調製方法

また、上述したマグネシウム化合物は、金属マグネシウム、またはマグネシウム含有化合物から調製することができる。

一例としては、金属マグネシウムに対して、ハロゲン化合物またはアルコール化合物を接触させる方法が挙げられる。

ここで、接触させるハロゲン化合物としては、ヨウ素、塩素、臭素、フッ素が挙げられが、ヨウ素であることがより好ましい。

また、同様に接触させるアルコール化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール等が挙げられる。

また、他の一例として、 $Mg(OR^8)_2$ で表されるマグネシウムアルコキシ化合物（式中、 R^8 は炭素数1～20個の炭化水素基を表わす。）にハロゲン化物を接触させる方法が挙げられる。

このように接触させるハロゲン化物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四塩化スズ、四臭化スズ、塩化水素等が挙げられるが、四塩化ケイ素がより好ましい。

(2) (b) 成分

①種類

(b) 成分は、四塩化チタンであり、特に種類に制限は無く、その純度等についても制限されるものではない。

②使用量

また、(b) 成分の使用量を、(a) 成分のマグネシウム化合物におけるマグネシウム原子1モルに対して、通常、0.5～100モルの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる(b) 成分の使用量が、これらの範囲外の値となると、触媒の重合活性が低下したり、得られるオレフィン重合体の立体規則性が低下する場合があるためである。

したがって、かかる（b）成分の使用量を、1～50モルの範囲内の値とすることがより好ましく、2～30モルの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

（3）（c）成分

①種類

（c）成分は、フタル酸ジアルキル（アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。）であり、電子供与性化合物として用いている。

ここで、フタル酸ジアルキルにおけるアルキル基としては、炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基が挙げられる。

具体的なアルキル基としては、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,1-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、4-メチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルペンチル、3-エチルペンチル、等が挙げられる。

したがって、フタル酸ジアルキルとして、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ヘプチルなどを好ましく挙げることができる。また、これらの化合物はそれぞれ一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

②使用量

また、（c）成分の使用量を、（a）成分のマグネシウム化合物におけるマグネシウム原子1モルに対して、通常、0.01～10モルの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる（c）成分の使用量が、これらの範囲外の値となると、触媒の重合活性が低下したり、得られるオレフィン重合体の立体規則性が低下する

場合があるためである。

したがって、かかる (c) 成分の使用量を、0.05～5モルの範囲内の値とすることがより好ましく、0.1～3モルの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

(4) (d) 成分

①機能

(d) 成分の四塩化ケイ素 (SiCl_4) は、塩素化補助剤または電子供与性化合物前駆体として機能する。したがって、固体触媒成分中に四塩化ケイ素を添加することにより、触媒の重合活性を著しく向上させることができる。

②使用量

また、(d) 成分の四塩化ケイ素の使用量を、(a) 成分のマグネシウム化合物におけるマグネシウム原子1モルに対して、通常、0.01～10モルの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる (d) 成分の使用量が、これらの範囲外の値となると、触媒の重合活性が低下する場合があるためである。

したがって、かかる (d) 成分の使用量を、0.05～5モルの範囲内の値とすることがより好ましく、0.1～3モルの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

(5) 接触方法

①接触方法1

また、(a) マグネシウム化合物に対して、(b) 四塩化チタンを十分かつ強固に担持させることができることから、(A) 成分が、以下の工程 (i) ～ (iii) を順次を実施して得られる固体触媒成分であることが好ましい。

(i) (a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素化合物とを接触させる工程

(ii) (c) フタル酸ジアルキル (アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水

素基または分岐状炭化水素基を表わす。) を接触させる工程

(iii) (b) 四塩化チタンを高温状態で接触させる工程

②接触方法 2

また、(b) 四塩化チタンを (a) マグネシウム化合物に対して、より十分かつ強固に担持させることができることから、(A) 成分が、以下の工程 (i) ~ (iv) を順次を実施して得られる固体触媒成分であることが好ましい。

(i) (a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素化合物とを接触させる工程

(ii) (c) フタル酸ジアルキル (アルキル基は炭素数 3 ~ 20 の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。) を接触させる工程

(iii) (b) 四塩化チタンを高温状態で接触させる工程

(iv) 洗浄工程後、(b) 四塩化チタンをさらに添加して、高温状態で接触させる工程

なお、洗浄工程においては、洗浄剤として、脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素、あるいはいずれか一方の炭化水素系溶媒を使用することが好ましい。

③接触方法 3

また、(a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素化合物との接触温度については、通常、 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内の値にすることが好ましい。

この理由は、かかる接触温度が -20°C 未満となると、(a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素化合物との接触が不十分となる場合があるためであり、一方、かかる接触温度が 100°C を超えると、(d) 四塩化ケイ素化合物の沸点より高い温度となるため、接触操作が困難となる場合があるためである。

したがって、(a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素化合物との接触温度を、 $20 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $30 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

また、(a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素化合物との接触時間を、通常、1分~24時間の範囲内の値することが好ましい。

この理由は、かかる接触時間が1分未満となると、(a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素化合物との接触が不十分となる場合があるためであり、一方、かかる接触時間が24時間を超えても、製造時間が過度に長くなるばかりで、接触としては飽和している場合があるためである。

したがって、かかる(a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素化合物との接触時間を、5分～12時間の範囲内の値とすることがより好ましく、10分～6時間の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

④接触方法4

また、(a) マグネシウム化合物および(d) 四塩化ケイ素化合物と、(c) フタル酸ジアルキル(アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。)との接触温度を、通常、50～200℃の範囲内の値にすることが好ましい。

この理由は、かかる接触温度が50℃未満となると、接触が不十分となり、重合時の触媒活性が低下する場合があるためであり、一方、かかる接触温度が200℃を超えると、接触の制御が困難となり、重合時の触媒活性がばらつく場合があるためである。

したがって、かかる接触温度を、70～150℃の範囲内の値にすることがより好ましく、80～120℃の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

また、(a) マグネシウム化合物および(d) 四塩化ケイ素化合物と、(c) フタル酸ジアルキル(アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。)との接触時間を、通常、1分～24時間の範囲内の値にすることが好ましい。

この理由は、かかる(c) フタル酸ジアルキルとの接触時間が1分未満となると、接触が不十分となり、重合時の触媒活性が低下する場合があるためであり、一方、かかる接触時間が24時間を超えても、製造時間が過度に長くなるばかりで、接触としては飽和している場合があるためである。

したがって、かかる(c) フタル酸ジアルキルとの接触時間を、5分～12時間の範囲内の値とすることがより好ましく、10分～6時間の範囲内の値とする

ことがさらに好ましい。

⑤接触方法5

また、(a) マグネシウム化合物、(d) 四塩化ケイ素化合物、および(c) フタル酸ジアルキル（アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。）の接触物と、(b) 四塩化チタンとの接触温度を、通常、50～200℃の範囲内の値にすることが好ましい。

この理由は、かかる(b) 四塩化チタンの接触温度が50℃未満となると、接触が不十分となり、重合時の触媒活性が低下する場合があるためであり、一方、かかる接触温度が200℃を超えると、接触の制御が困難となり、重合時の触媒活性がばらつく場合があるためである。

したがって、かかる(b) 四塩化チタンの接触温度を、70～150℃の範囲内の値にすることがより好ましく、80～120℃の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

また、(a) マグネシウム化合物、(d) 四塩化ケイ素化合物、および(c) フタル酸ジアルキルからなる接触物と、(b) 四塩化チタンとの接触時間を、通常、1分～24時間の範囲内の値にすることが好ましい。

この理由は、かかる(b) 四塩化チタンとの接触時間が1分未満となると、接触が不十分となり、重合時の触媒活性が低下する場合があるためであり、一方、かかる接触時間が24時間を超えても、製造時間が過度に長くなるばかりで、接触としては飽和している場合があるためである。

したがって、かかる(b) 四塩化チタンとの接触時間を、5分～12時間の範囲内の値とすることがより好ましく、10分～6時間の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

⑥その他

また、各成分を炭化水素系溶媒などの不活性溶媒の存在下で接触させてもよいし、また、予め炭化水素系溶媒などの不活性溶媒で各成分を希釈した後接触することも好ましい。

このような不活性溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素またはこれらの混合物を挙げることができる。

また、接触により得られる固体触媒成分は、上述した不活性溶媒で洗浄することも好ましい。

さらに、得られた固体触媒成分は、乾燥状態で保存することもできるし、また炭化水素系溶媒などの不活性溶媒中で保存するもできる。

(6) 担体

また、(A) 成分の固体触媒成分は、担体に担持したものであることも好ましい。

具体的には、周期律表 I I ~ I V 族に属する元素の酸化物、例えば酸化ケイ素、酸化マグネシウムなどの酸化物、あるいは、周期律表 I I ~ I V 族に属する元素の酸化物が少なくとも一種含まれる複合酸化物、例えばシリカアルミナなどの固形物を担体として、使用することが好ましい。

そして、担体に担持された固体触媒成分を調製するには、担体と、上述した (a) ~ (d) 成分を、溶媒中で、0 ~ 200℃ 温度にて、2 分 ~ 24 時間の条件で接触させることが好ましい。

2. (B) 成分

(1) 種類

(B) 成分の有機アルミニウム化合物の種類としては特に制限はなく、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基等を含有するアルミニウム化合物や、アルミノキサンおよびそれらの混合物を好ましく用いることができる。

具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジ

オクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミノキサン等の鎖状アルミノキサン等を挙げることができる。

これらの有機アルミニウム化合物の中では、炭素数1～5個の低級アルキル基を有するトリアルキルアルミニウム、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

また、これらの有機アルミニウム化合物は、それぞれ一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(2) 使用量

また、(B)成分の有機アルミニウム化合物の使用量を、 $A1 / (A)$ 成分に含まれるTiの原子比で表した場合において、通常、1～10,000モルの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる(B)成分の使用量($A1 / Ti$)が、1モル未満となると、触媒の重合性能を発現することが困難となる場合があるためであり、一方、かかる(B)成分の使用量が、10,000モルを超えると、触媒の重合活性が逆に低下する場合があるためである。

したがって、かかる(B)成分の使用量($A1 / Ti$)を、10～5,000モルの範囲内の値とすることがより好ましく、50～1,000モルの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

3. (C) 成分

(1) 種類

(C)成分は、一般式(1)で表される有機ケイ素化合物であり、外部添加の電子供与性化合物として機能する。

ここで、一般式(1)中の R^1 としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等の炭素数3～12脂環式炭化水素が

挙げられ、より好ましくは、シクロヘキシル基やシクロペンチル基である。

また、一般式(1)中の R^3 としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基等の炭素数3~20の分岐状炭化水素基が挙げられ、特にイソプロピル基が好ましい。

また、一般式(1)中の R^3 および R^4 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中では特に炭素数1~10個のアルキル基が好ましい。

また、一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物の具体例としては、シクロプロピルイソブチルジメトキシシラン、シクロプロピルイソペンチルジメトキシシラン、シクロプロピル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロプロピルネオペンチルジメトキシシラン、シクロプロピル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、

シクロブチルイソブチルジメトキシシラン、シクロブチルイソペンチルジメトキシシラン、シクロブチル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロブチルネオペンチルジメトキシシラン、シクロブチル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、

シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソペンチルジメトキシシラン、シクロペンチル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロペンチルネオペンチルジメトキシシラン、シクロペンチル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、

シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルネオペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、

シクロヘプチルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘプチルイソペンチルジメトキシシラン、シクロヘプチル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロヘ

ブチルネオペンチルジメトキシシラン、シクロヘプチル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、

シクロオクチルイソブチルジメトキシシラン、シクロオクチルイソペンチルジメトキシシラン、シクロオクチル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロオクチルネオペンチルジメトキシシラン、シクロオクチル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、

1-ノルボルニルイソブチルジメトキシシラン、1-ノルボルニルイソペンチルジメトキシシラン、1-ノルボルニル-2-メチルブチルジメトキシシラン、1-ノルボルニルネオペンチルジメトキシシラン、1-ノルボルニル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、

2-ノルボルニルイソブチルジメトキシシラン、2-ノルボルニルイソペンチルジメトキシシラン、2-ノルボルニル-2-メチルブチルジメトキシシラン、2-ノルボルニルネオペンチルジメトキシシラン、2-ノルボルニル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

また、一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物の他の具体例としては、シクロプロピルイソブチルジエトキシシラン、シクロプロピルイソペンチルジエトキシシラン、シクロプロピル-2-メチルブチルジエトキシシラン、シクロプロピルネオペンチルジエトキシシラン、シクロプロピル-2-メチルヘキシルジエトキシシラン、

シクロブチルイソブチルジエトキシシラン、シクロブチルイソペンチルジエトキシシラン、シクロブチル-2-メチルブチルジエトキシシラン、シクロブチルネオペンチルジエトキシシラン、シクロブチル-2-メチルヘキシルジエトキシシラン、

シクロペンチルイソブチルジエトキシシラン、シクロペンチルイソペンチルジエトキシシラン、シクロペンチル-2-メチルブチルジエトキシシラン、シクロペンチルネオペンチルジエトキシシラン、シクロペンチル-2-メチルヘキシルジエトキシシラン、

シクロヘキシルイソブチルジエトキシシラン、シクロヘキシルイソペンチルジエ

トキシシラン、シクロヘキシルー2-メチルブチルジエトキシシラン、シクロヘキシルネオペンチルジエトキシシラン、シクロヘキシルー2-メチルヘキシルジエトキシシラン、

シクロヘプチルイソブチルジエトキシシラン、シクロヘプチルイソペンチルジエトキシシラン、シクロヘプチルー2-メチルブチルジエトキシシラン、シクロヘプチルネオペンチルジエトキシシラン、シクロヘプチルー2-メチルヘキシルジエトキシシラン、

シクロオクチルイソブチルジエトキシシラン、シクロオクチルイソペンチルジエトキシシラン、シクロオクチルー2-メチルブチルジエトキシシラン、シクロオクチルネオペンチルジエトキシシラン、シクロオクチルー2-メチルヘキシルジエトキシシラン、

1-ノルボルニルイソブチルジエトキシシラン、1-ノルボルニルイソペンチルジエトキシシラン、1-ノルボルニルー2-メチルブチルジエトキシシラン、1-ノルボルニルネオペンチルジエトキシシラン、1-ノルボルニルー2-メチルヘキシルジエトキシシラン、

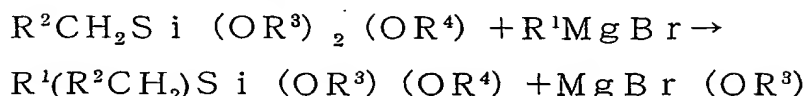
2-ノルボルニルイソブチルジエトキシシラン、2-ノルボルニルイソペンチルジエトキシシラン、2-ノルボルニルー2-メチルブチルジエトキシシラン、2-ノルボルニルネオペンチルジエトキシシラン、2-ノルボルニルー2-メチルヘキシルジエトキシシラン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

また、これらの有機ケイ素化合物のうち、シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソブチルジエトキシシラン、シクロペンチルイソブチルメトキシエトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジエトキシシランおよびシクロヘキシルイソブチルメトキシエトキシシランからなる群から選択される少なくとも一つの有機ケイ素化合物であることが好ましい。

(2) 合成法

(C) 成分の有機ケイ素化合物は、任意の方法によって合成することができる

が、代表的な合成経路は、下記のとおりである。



[反応式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 と同様である。]

このような合成経路において、原料化合物 $\text{R}^2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR}^3)_2(\text{OR}^4)$ は有機ケイ素化合物から公知のアルキル化、アルコキシ化反応等により得ることができる。そして、原料化合物 $\text{R}^2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR}^3)_2(\text{OR}^4)$ に対して、公知のグリニャール試薬(R^1MgBr)を適用して、一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を得ることができる。

(3) 使用量

また、(C)成分の有機ケイ素化合物の使用量を、(B)成分の有機アルミニウム化合物1モルに対して、通常、0.005～2モルの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる(C)成分の使用量が、0.005モル未満となると、触媒活性が低下したり、立体規則性が低下する場合があるためであり、一方、かかる(C)成分の使用量が、2モルを超えると、逆に触媒活性が低下する場合があるためである。

したがって、かかる(C)成分の使用量を、0.007～1.5モルの範囲内の値とすることがより好ましく、0.01～1モルの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

[第2の実施形態]

第2の実施形態は、第2の発明に関する実施形態であり、 α -オレフィン化合物を水素存在下に気相重合するための触媒であって、下記(A)～(C)成分を接触させてなる気相重合用触媒である。

(A)(a) マグネシウム化合物と、

(b) 四塩化チタンと、

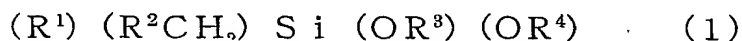
(c) フタル酸ジアルキル (アルキル基は炭素数 3 ~ 20 の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。) と、

必要に応じて (d) 四塩化ケイ素化合物と、

からなる固体触媒成分

(B) 有機アルミニウム化合物

(C) 下記一般式 (1) で表わされる有機ケイ素化合物



[式中、 R^1 は、炭素数 3 ~ 12 の脂環式炭化水素基、 R^2 は、炭素数 3 ~ 20 の分岐状炭化水素基、 R^3 および R^4 は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。]

1. (A) 成分

第 2 の実施形態における (A) 成分の固体触媒成分は、(a) 成分のマグネシウム化合物と、(b) 成分の四塩化チタンと、(c) 成分のフタル酸ジアルキルと、必要に応じて (d) 四塩化ケイ素化合物と、を接触させて得られる接触物であって、第 1 の実施形態における (A) 成分と実質的に同様である。したがって、ここでの (A) 成分についての説明を省略するものとする。

2. (B) 成分

第 2 の実施形態における (B) 成分の有機アルミニウム化合物は、第 1 の実施形態における (B) 成分と実質的に同様である。したがって、ここでの (B) 成分についての説明を省略するものとする。

3. (C) 成分

第 2 の実施形態における (C) 成分の有機ケイ素化合物は、第 1 の実施形態における (C) 成分と実質的に同様である。したがって、ここでの (C) 成分についての説明を省略するものとする。

[第 3 の実施形態]

第 3 の実施形態は、第 3 の発明に関する実施形態であり、バルク重合用触媒お

よび水素ガスの存在下、原料モノマーとして、 α -オレフィン化合物をバルク重合してなる重合方法である。

1. バルク重合用触媒の使用量

バルク重合用触媒の使用量については、特に制限はないが、(A)成分の固体触媒成分に含まれるチタン原子(Ti)に換算して、Ti濃度が、反応容積1リットル当たり、通常0.0001～1ミリモルの範囲内の値になるような使用量が用いられる。

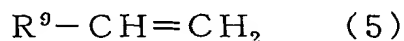
この理由は、かかるバルク重合用触媒の使用量(Ti濃度)が0.0001ミリモル未満となると、 α -オレフィン化合物の重合速度が低下したり、分子量の調整が困難となる場合があるためであり、一方、かかるバルク重合用触媒の使用量が1ミリモルを超えると、重合反応を制御することが困難となったり、分子量の調整についても同様に困難となる場合があるためである。

したがって、バルク重合用触媒の使用量を、Ti濃度において、反応容積1リットル当たり、0.001～0.5ミリモルの範囲内の値になるような使用量とすることがより好ましく、0.005～0.3ミリモルの範囲内の値になるような使用量とすることがさらに好ましい。

2. α -オレフィン化合物

(1) 種類

α -オレフィン化合物の種類としては、特に制限されるものではないが、例えば、一般式(5)で表される α -オレフィン化合物が好ましい。



[一般式(5)中、 R^9 は、水素原子または炭化水素基である。]

また、 R^9 が炭化水素基の場合、飽和であってもよく、または不飽和基を含むものであってもよい。さらに、 R^9 が炭化水素基の場合、直鎖状であってもよく、または分枝鎖を有するもの、あるいは環状であってもよい。

また、 α -オレフィン化合物の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デ

セン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられるが、特にプロピレンが好適である。

3. 予備重合

α -オレフィン化合物を、本重合前に予備重合することも好ましい。すなわち、上述した(A)、(B)、および(C)成分の存在下、 α -オレフィン化合物を通常-10~100℃の範囲の温度において、常圧~5MPa(ゲージ)の圧力で予備重合させることが好ましい。

また、予備重合の重合時間を1分~10時間の範囲内の値、好ましくは10分~5時間の範囲内の値とすることである。

なお、予備重合を実施する場合、 α -オレフィン化合物の重合量を、固体触媒成分量に対して、通常、0.1~1,000重量%の範囲内の値とすることが好ましく、1.0~500重量%の範囲内の値とすることがより好ましい。

4. 重合

(1) 重合形式

第3の実施形態の重合形式については、 α -オレフィン化合物を冷却して液状とし、液状のまま α -オレフィン化合物を直接重合するバルク重合を採用する。

ただし、バルク重合であれば、重合方式としては回分式重合や連続重合のいずれでもよく、さらには、異なる条件での2段階重合や多段重合も適用可能である。

また、重合形式としては、 α -オレフィン化合物、例えばプロピレンの単独重合でもよいし、あるいは、複数の α -オレフィン化合物の共重合であってもよい。

なお、 α -オレフィン化合物を共重合する場合には、 α -オレフィン化合物以外のモノマー、例えば、ブタジエンなどのジエン類等を混合使用することも好ましい。

(2) 重合条件

α -オレフィン化合物のバルク重合条件として、その重合温度を、通常、0～200℃の範囲内の値とすることが好ましく、30～100℃の範囲内の値とすることがより好ましい。

また、重合時間は原料モノマーの α -オレフィン化合物の種類や重合温度によって適宜変更されるが、通常、5分～20時間の範囲内の値とすることが好ましく、10分～10時間の範囲内の値とすることがより好ましい。

(3) 連鎖移動剤

また、 α -オレフィン化合物を重合するにあたり、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことにより、得られるオレフィン重合体の分子量を調節することが好ましい。

ここで、連鎖移動剤として、水素を導入しながら α -オレフィン化合物をバルク重合するとともに、当該水素分圧を0.01～5MPaの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる水素分圧が0.01MPa未満となると、 α -オレフィン化合物の分子量制御が困難となる場合があるためであり、一方、かかる水素分圧が5MPaを超えると、分子量が低下しすぎて、得られるオレフィン重合体の取り扱いが困難となる場合があるためである。

したがって、バルク重合をする際の水素分圧を0.1～3MPaの範囲内の値とすることがより好ましく、0.5～1MPaの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

(4) 後処理

重合後の後処理は常法により行うことが好ましい。例えば、バルク重合において使用した触媒を完全に失活させるために、少量の水や、アルコールなどを添加することが好ましい。このように後処理することにより、さらに重合が進むことを防止することができ、分子量の調整が容易となる。

また、重合体中に含まれる原料モノマー（ α -オレフィン化合物）を除去す

ることを目的として、重合後に回収されるポリマー粉体を、窒素気流中を通過させることが好ましい。

また、重合後の後処理の一つとして、回収されるポリマー粉体を、押出機によりペレット化することも好ましい。

[第4の実施形態]

第4の実施形態は、第4の発明の実施形態であり、バルク重合用触媒および水素ガスの存在下、原料モノマーとして、 α -オレフィン化合物を気相重合してなる重合方法である。

1. 気相重合用触媒の使用量

気相重合用触媒の使用量については、特に制限はないが、(A)成分の固体触媒成分に含まれるチタン原子(Ti)に換算して、Ti濃度が、反応容積1リットル当たり、通常0.0001~1ミリモルの範囲内の値になるような使用量が用いられる。

この理由は、かかる気相重合用触媒の使用量(Ti濃度)が0.0001ミリモル未満となると、 α -オレフィン化合物の重合速度が低下したり、分子量の調整が困難となる場合があるためであり、一方、かかる気相重合用触媒の使用量が1ミリモルを超えると、重合反応を制御することが困難となったり、分子量の調整についても同様に困難となる場合があるためである。

したがって、気相重合用触媒の使用量を、Ti濃度において、反応容積1リットル当たり、0.001~0.5ミリモルの範囲内の値になるような使用量とすることがより好ましく、0.005~0.3ミリモルの範囲内の値になるような使用量とすることがさらに好ましい。

2. α -オレフィン化合物

第4の実施形態において重合される α -オレフィン化合物は、第3の実施形態の α -オレフィン化合物と実質的に同様であり、例えば、プロピレンやエチレンを使用することが好ましい。

3. 予備重合

第4の実施形態において予備重合を行う場合、第3の実施形態と同様に実施することが好ましい。例えば、上述した(A)、(B)、および(C)成分の存在下、 α -オレフィン化合物を通常-10~100℃の範囲の温度において、常圧~5 MPa (ゲージ) の圧力で予備重合させることが好ましい。

4. 重合

(1) 重合形式

第4の実施形態の重合形式については、気体状の α -オレフィン化合物を直接重合する気相重合を採用する。

ただし、気相重合であれば、重合方式としては回分式重合や連続重合のいずれでもよく、さらには、異なる条件での2段階重合や多段重合も適用可能である。

また、重合形式としては、 α -オレフィン化合物、例えばプロピレンの単独重合でもよいし、あるいは、複数の α -オレフィン化合物の共重合であってもよい。

なお、 α -オレフィン化合物を共重合する場合には、 α -オレフィン化合物以外のモノマー、例えば、ブタジエンなどのジエン類等を混合使用することも好ましい。

(2) 重合条件

α -オレフィン化合物の気相重合条件として、その重合温度を、通常、50~200℃の範囲内の値とすることが好ましく、60~100℃の範囲内の値とすることがより好ましい。

また、重合時間は原料モノマーの α -オレフィン化合物の種類や重合温度によって適宜変更されるが、通常、5分~20時間の範囲内の値とすることが好ましく、10分~10時間の範囲内の値とすることがより好ましい。

また、 α -オレフィン化合物を重合するにあたり、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことにより、得られるオレフィン重合体の分子量を調節

することが好ましい。

ここで、連鎖移動剤として、水素を導入しながら α -オレフィン化合物を気相重合するとともに、当該水素分圧を0.001~1.2MPaの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる水素分圧が0.001MPa未満となると、 α -オレフィン化合物の分子量制御が困難となる場合があるためであり、一方、かかる水素分圧が1.2MPaを超えると、分子量が低下しすぎて、得られるオレフィン重合体の取り扱いが困難となる場合があるためである。

したがって、気相重合をする際の水素分圧を0.005~1.0MPaの範囲内の値とすることがより好ましく、0.01~1.0MPaの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

(3) 後処理

重合後の後処理を第3の実施形態と同様に実施して、気相重合において使用した触媒を完全に失活させたり、重合体中に含まれる原料モノマーを除去したり、あるいは、ペレット化することも好ましい。

[第5の実施形態]

第5の実施形態は、第5の発明の実施形態であり、バルク重合用触媒および水素ガスの存在下、原料モノマーとしての α -オレフィン化合物をバルク重合して得られるオレフィン重合体である。

1. メルトフローレート (MFR)

オレフィン重合体のメルトフローレート (MFR、JIS-K7210に準拠、230℃、2.16kgf/cm² (21.2N/cm²) 条件) を、0.01~500g/10分の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるオレフィン重合体のメルトフローレートが、0.01g/10分未満の値となると、成形性が著しく低下する場合があるためであり、一方、500g/10分を超えた値となると、オレフィン重合体の品質が著しく低下し

たり、低分子量成分が過度に多くなる場合があるためである。

したがって、かかるオレフィン重合体のメルトフローレートを、 $0.1 \sim 300 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $1 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲内の値とすることがより好ましい。

2. 固有粘度 $[\eta]$ の測定

また、オレフィン重合体の固有粘度 $[\eta]$ を、 $0.2 \sim 6 \text{ dl} / \text{g}$ の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるオレフィン重合体の固有粘度 $[\eta]$ が、 $0.2 \text{ dl} / \text{g}$ 未満の値となると、オレフィン重合体の品質が著しく低下したり、低分子量成分が過度に多くなる場合があるためである。一方、かかるオレフィン重合体の固有粘度 $[\eta]$ が、 $6 \text{ dl} / \text{g}$ を超えた値となると、成形性が著しく低下する場合があるためである。

したがって、かかるオレフィン重合体の固有粘度 $[\eta]$ を、 $0.5 \sim 5 \text{ dl} / \text{g}$ の範囲内の値とすることがより好ましい。

なお、かかる固有粘度 $[\eta]$ は、テトラリン溶媒中、 135°C の条件にて、自動粘度計を用いて測定することができる。

3. ヘプタン不溶分量

また、オレフィン重合体のヘプタン不溶分量を、 90% 以上の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるオレフィン重合体のヘプタン不溶分量が、 90% 未満の値となると、立体規則性が乏しくなり、耐熱性や機械的特性が低下する場合があるためである。

したがって、かかるオレフィン重合体のヘプタン不溶分量を、 93% 以上の範囲内の値とすることがより好ましい。

なお、かかるヘプタン不溶分量は、実施例1に記載の測定方法に準じて測定することができる。

4. メルトフローレートおよび水素分圧の関係

また、オレフィン重合体を構成するにあたり、オレフィン重合体のメルトフローレートの絶対値をMIとし、バルク重合時の水素分圧(MPa)を P_H とし、バルク重合時の全圧(MPa)を P_T としたときに、以下の関係式(2)を満足することが好ましい。

$$MI \geq 1.0 \exp(10.5 \times P_H / P_T) \quad (2)$$

このような関係式(2)を満足することにより、重合活性がより高く、少量の水素添加によって、成形性に優れるとともに、熔融流動性や立体規則性のバランスに優れたオレフィン重合体を与えることができる。

この点、第1図を参照して具体的に説明すると、このような関係式(2)を満足するオレフィン重合体は、バルク重合時の水素分圧が低くとも、熔融流動性が優れたオレフィン重合体であることが理解される。

したがって、本発明のバルク重合用触媒を用いれば、所望の熔融流動性を有するオレフィン重合体を得たい場合に、従来のバルク重合用触媒を用いた場合と比較して、少量の水素添加で済むことになる。

例えば、MIが10g/分のオレフィン重合体を得たい場合、従来のバルク重合用触媒では、0.25MPa(ゲージ)の水素分圧が必要とされるのに対し、本発明のバルク重合用触媒では、0.18MPa(ゲージ)の水素分圧で十分である。すなわち、本発明のバルク重合用触媒を用いることにより、必要水素分圧を約30%も低下させることができる。

したがって、必要水素分圧が低下することから、オレフィン重合体の立体規則性がより優れたものとなり、さらには、 α -オレフィン化合物濃度について高められることより、重合活性をより高めることができるようになった。

[第6の実施形態]

第6の実施形態は、第6の発明に関する実施形態であり、気相重合用触媒および水素ガスの存在下、原料モノマーとしての α -オレフィン化合物を気相重合して得られるオレフィン重合体である。

1. メルトフローレート (MFR)

オレフィン重合体のメルトフローレート (MFR、JIS-K7210に準拠、230℃、2.16 kgf/cm² (21.2 N/cm²) 条件) を、0.01～500 g/10分の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるオレフィン重合体のメルトフローレートが、0.01 g/10分未満の値となると、成形性が著しく低下する場合があるためであり、一方、500 g/10分を超えた値となると、オレフィン重合体の品質が著しく低下したり、低分子量成分が過度に多くなる場合があるためである。

したがって、かかるオレフィン重合体のメルトフローレートを、0.1～300 g/10分の範囲内の値とすることがより好ましく、1～100 g/10分の範囲内の値とすることがより好ましい。

2. 固有粘度 $[\eta]$ の測定

また、オレフィン重合体の固有粘度 $[\eta]$ を、0.2～6 dl/gの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるオレフィン重合体の固有粘度 $[\eta]$ が、0.2 dl/g未満の値となると、オレフィン重合体の品質が著しく低下したり、低分子量成分が過度に多くなる場合があるためである。一方、かかるオレフィン重合体の固有粘度 $[\eta]$ が、6 dl/gを超えた値となると、成形性が著しく低下する場合があるためである。

したがって、かかるオレフィン重合体の固有粘度 $[\eta]$ を、0.5～5 dl/gの範囲内の値とすることがより好ましい。

なお、かかる固有粘度 $[\eta]$ は、テトラリン溶媒中、135℃の条件にて、自動粘度計を用いて測定することができる。

3. ヘプタン不溶分量

また、オレフィン重合体のヘプタン不溶分量を、90%以上の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるオレフィン重合体のヘプタン不溶分量が、90%未満の値

となると、立体規則性が乏しくなり、耐熱性や機械的特性が低下する場合があるためである。

したがって、かかるオレフィン重合体のヘプタン不溶分量を、93%以上の値とすることがより好ましい。

なお、かかるヘプタン不溶分量は、実施例1に記載の測定方法に準じて測定することができる。

4. メルトフローレートおよび水素分圧の関係

また、オレフィン重合体を構成するにあたり、オレフィン重合体のメルトフローレートの絶対値をMIとし、気相重合時の水素分圧(MPa)を P_H とし、気相重合時の全圧(MPa)を P_T としたときに、以下の関係式(3)を満足することが好ましい。

$$MI \geq 0.045 \exp(155 \times P_H / P_T) \quad (3)$$

このような関係式(3)を満足することにより、重合活性がより高く、少量の水素添加によって、成形性に優れるとともに、熔融流動性や立体規則性のバランスに優れたオレフィン重合体を与えることができる。

この点、第2図を参照して具体的に説明すると、このような関係式(3)を満足するオレフィン重合体は、気相重合時の水素分圧が低くとも、熔融流動性が優れたオレフィン重合体であることが理解される。

したがって、本発明の気相重合用触媒を用いれば、所望の熔融流動性を有するオレフィン重合体を得たい場合に、従来の気相重合用触媒を用いた場合と比較して、少量の水素添加で済むことになる。

例えば、全圧2.8MPaの気相重合においてMIが10g/分のオレフィン重合体を得たい場合、従来の気相重合用触媒では、0.18MPa(ゲージ)の水素分圧が必要とされるのに対し、本発明の気相重合用触媒では、0.09MPa(ゲージ)の水素分圧で十分である。すなわち、本発明の気相重合用触媒を用いることにより、必要水素分圧を50%も低下させることができる。

したがって、必要水素分圧が低下することから、オレフィン重合体の立体規則性がより優れたものとなり、さらには、 α -オレフィン化合物濃度について高

められることより、重合活性をより高めることができるようになった。

実施例

以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、言うまでも無く、本発明は、以下の実施例の記載により何ら制限されるものではない。

〔実施例 1〕

(1) 固体触媒成分の調製

① (a) 成分と (d) 成分との接触工程

窒素置換した内容積 0.5 リットルの攪拌機付三つロフラスコ内に、(a) 成分として、16 g のジエトシマグネシウムと、脱水処理した 80 ミリリットルのオクタンとを収容した。

次いで、三つロフラスコ内の温度を 40℃ に加熱した後、(d) 成分として、2.4 ミリリットルの四塩化ケイ素を加え、その状態で、20 分間攪拌した。

② (c) 成分の接触工程

次いで、三つロフラスコ内に、(c) 成分として、ジブチルフタレート を 3.4 ミリリットル添加した。

③ (b) 成分の接触工程 1

その後、三つロフラスコ内の温度を 80℃ まで昇温するとともに、引き続き、(b) 成分として、77 ミリリットルの四塩化チタンを、滴下ロートを用いて添加した。

④ (b) 成分の接触工程 2

次いで、三つロフラスコ内の温度を 125℃ まで昇温させ、2 時間接触を行った。その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを除去した。

次いで、三つロフラスコ内に、100 ミリリットルの脱水オクタンを加え、攪拌しながら 125℃ まで再び昇温させた。その温度に 1 分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させて、上澄みを再び除去した。このような脱水オクタンの添加および上澄み除去による洗浄操作を 7 回繰り返した。

次いで、三つロフラスコ内に、(b) 成分として、四塩化チタンを 122 ミリ

リットル加え、内温を125℃まで昇温させ、2時間接触を行った。

その後、125℃の脱水オクタンの添加および上澄み除去による洗浄操作を6回繰り返して、(A)成分の固体触媒成分を得た。

(2) 重合

内容積1リットルの攪拌装置付きステンレス製オートクープを真空乾燥し、氷冷した後、400mlのプロピレンモノマーを液レベルでモニタしながら導入した。このオートクープ内に、水素ガスを1MPaとなるように収容し、80℃まで昇温した。

次いで、窒素ガスで置換された60ミリリットルの触媒投入管から、ヘプタン20ミリリットルと、

(B)成分のトリエチルアルミニウム2ミリモルと、

(C)成分のシクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン0.05ミリモルと、

(1)で調製した(A)成分の固体触媒成分(Ti原子当たり0.001ミリモル)とを、オートクープ内に投入して、プロピレンモノマーを80℃、60分間の条件でバルク重合した。

バルク重合後、オートクープ内の圧力を外気圧まで降下させた後、開放し、生成したポリプロピレンパウダーを回収した。

得られたポリプロピレンパウダーに、中和剤として、1,000ppmのステアリン酸カルシウム(日本油脂(株)製)および1,500ppmのDHT-4A(協和化学(株)製)を添加し、酸化防止剤として750ppmのP-E P Q(クラリアント(株)製)および、1,500ppmのイルガノックス1010(チバ・スペシャルティケミカルズ(株)製)を添加し、結晶核剤として、2,000ppmのPTBBA-A1(大日本インキ化学工業(株)製)を添加した。

次いで、これらの添加成分を均一に混合した後、20mm単軸混練押出機を用いて、熔融混練造粒し、ポリプロピレンペレットを成形した。

(3) ポリプロピレンの評価

得られたポリプロピレンペレットについて、以下の物性測定等を行った。得ら

れた結果を表1に示す。

①メルトフローレート (MFR) の測定

J I S - K 7 2 1 0 に準拠し、230℃、2.16 kgf/cm² (21.2 N/cm²) の条件にて、得られたポリプロピレンペレットのメルトフローレートを測定した。

②固有粘度 [η] の測定

(株) 離合社のVMR-053型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中、135℃の条件にて、得られたポリプロピレンペレットの固有粘度を測定した。

③ヘプタン不溶分量の測定

ソックスレー抽出装置を用いて、沸騰ヘプタン溶媒、5時間の条件で、得られたポリプロピレンペレットについての抽出処理を行った。得られた抽出残部を80℃、4時間の条件で、さらに減圧乾燥した時の残重量を測定し、この残重量と、抽出前重量とから、ポリプロピレンペレットにおけるヘプタン不溶分量を算出した。

[実施例2～4]

実施例2では、プロピレン重合時の水素分圧を0.25 MPa (ゲージ) とし、実施例3では、プロピレン重合時の水素分圧を0.5 MPa (ゲージ) とし、実施例4では、プロピレン重合時の水素分圧を0.75 MPa (ゲージ) としたこと以外は、それぞれ実施例1と同様にポリプロピレンをバルク重合し、得られたポリプロピレンを評価した。それぞれ得られた結果を表1および一部を第1図に示す。

[比較例1～4]

比較例1～4では、実施例1におけるプロピレン重合時のシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランを、ジシクロペンチルジメトキシシランに変えたこと以外は、実施例1～4と同様に水素ガス存在下に、ポリプロピレンをそれぞれバルク重合し、得られたポリプロピレンを評価した。それぞれ得られた結果を表2および一部を第1図に示す。

〔比較例 5 および 6〕

比較例 5 および 6 では、水素分圧を 0 MP a (ゲージ) に変えたこと以外は、比較例 1 および実施例 1 と同様にポリプロピレンをバルク重合して、得られたポリプロピレンを評価した。得られた結果を表 2 および一部を第 1 図に示す。

〔表 1〕

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
重合形式		バルク	バルク	バルク	バルク
触媒	A成分 (mmol)	0.001	0.001	0.001	0.001
	a :	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂
	b :	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄
	c :	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP
	d :	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄
	B成分 (mmol)	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0
	C成分 (mmol)	CyiBuSi 0.05	CyiBuSi 0.05	CyiBuSi 0.05	CyiBuSi 0.05
重合条件	重合時間 (分)	60	60	60	60
	重合温度 (°C)	80	80	80	80
	水素分圧 (Mpa)	1.0	0.25	0.5	0.75
	全圧 (Mpa)	3.7	3.4	3.4	3.4
評価	重合活性 (kg/g-Ti)	980	1360	1250	1100
	固有粘度 (dl/g)	1.28	2.10	1.60	1.50
	MFR (g/10 分)	24	3.5	8.4	15
	ヘプタン不溶分量 (wt%)	98.9	99.0	99.1	98.9

* DNBP: フタル酸-ジ-n-ブチル

* CyiBuSi: シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン

* DCPDMS: ジシクロペンチルジメトキシシラン

* TEA: トリエチルアルミニウム

* A成分の使用量は、実際のTi量を示している。

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
重合形式		バルク	バルク	バルク	バルク	バルク	バルク
触媒	A成分 (mmol)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
	a :	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂
	b :	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄
	c :	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP
	d :	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄
	B成分 (mmol)	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0
	C成分 (mmol)	DCPDMS 0.05	DCPDMS 0.05	DCPDMS 0.05	DCPDMS 0.05	DCPDMS 0.05	CyiBuSi 0.05
重合条件	重合時間 (分)	60	60	60	60	60	60
	重合温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
	水素分圧 (Mpa)	1.0	0.25	0.5	0.75	0	0
	全圧 (Mpa)	3.7	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
評価	重合活性 (kg/g-Ti)	960	1360	1280	1150	880	890
	固有粘度 (dl/g)	1.44	2.6	1.95	1.89	3.1	3.2
	MFR (g/10 分)	14	1.2	3.8	5.6	0.5	0.5
	ヘプタン不溶分量 (wt%)	98.9	99.1	99.0	99.0	99.1	99.1

【実施例 5】

(1) 固体触媒成分の調製

実施例 1 と同様に、固体触媒成分を調製した。

(2) 重合方法

内容積 7 リットルの攪拌装置付きステンレス製オートクープ内を窒素置換した後、オートクープ内の温度を 70 °C に保持した。

次いで、このオートクープ内に、プロピレンガスを、ガス圧が 0.05 MPa (ゲージ圧) になるまで導入し、同様に、水素ガスを、ガス圧が 0.03 MPa となるように導入した。さらに、プロピレンガスを、全体ガス圧が、2.8 MP

a (ゲージ圧) になるまで徐々に導入した。

次いで、窒素ガスで置換された60ミリリットルの触媒投入管から、

ヘプタン20ミリリットルと、

(B) 成分のトリエチルアルミニウム2ミリモルと、

(C) 成分のシクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン0.5ミリモルと、

(1) で調製した(A) 成分の固体触媒成分(Ti原子当たり0.005ミリモル) とを、オートクープ内に投入して、プロピレンモノマーを70℃、60分間の条件で気相重合した。

気相重合後、オートクープ内の圧力を外気圧まで低下させた後、開放し、生成したポリプロピレンパウダーを回収した。

得られたポリプロピレンパウダーに、中和剤として、1,000ppmのステアリン酸カルシウム(日本油脂(株)製)および1,500ppmのDHT-4A(協和化学(株)製)を添加し、酸化防止剤として750ppmのP-E P Q(クラリアント(株)製)および、1,500ppmのイルガノックス1010(チバ・スペシャルティケミカルズ(株)製)と、結晶核剤として、2,000ppmのPTBBA-A1(大日本インキ化学工業(株)製)を添加した。

次いで、これらの添加成分を均一に混合した後、20mm単軸混練押出機を用いて、熔融混練造粒し、ポリプロピレンペレットを成形した。

(3) ポリプロピレンの評価

得られたポリプロピレンペレットについて、実施例1と同様に、メルトフローレート(MFR)、固有粘度 $[\eta]$ 、およびヘプタン不溶分量の測定を行った。得られた結果を表3に示す。

[実施例6～8]

実施例6では、プロピレンの気相重合時の水素分圧を0.01MPa(ゲージ)とし、実施例7では、かかる水素分圧を0.05MPa(ゲージ)とし、実施例8では、かかる水素分圧を0.9MPa(ゲージ)としたこと以外は、それぞれ実施例1と同様にポリプロピレンを気相重合し、得られたポリプロピレンを評

価した。それぞれ得られた結果を表 3 および一部を第 2 図に示す。

〔比較例 7 ～ 10〕

比較例 7 ～ 10 では、実施例 5 ～ 8 におけるプロピレン重合時のシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランを、ジシクロペンチルジメトキシシランに変えたこと以外は、実施例 5 ～ 8 と同様に水素ガス存在下に、ポリプロピレンをそれぞれ気相重合し、得られたポリプロピレンを評価した。それぞれ得られた結果を表 4 および一部を第 2 図に示す。

〔比較例 11 および 12〕

比較例 11 および 12 では、水素分圧を 0 MPa (ゲージ) に変えたこと以外は、比較例 7 および実施例 5 と同様にポリプロピレンを気相重合し、得られたポリプロピレンを評価した。得られた結果を表 4 および一部を第 2 図に示す。

〔比較例 13〕

比較例 13 では、溶剤として n-ヘプタンを 2, 800 ml 使用したこと以外は、実施例 5 と同様の触媒を用いてポリプロピレンをスラリー重合し、得られたポリプロピレンを評価した。得られた結果を表 4 に示す。

【表 3】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
重合形式		気相	気相	気相	気相
触媒	A成分 (mmol)	0.005	0.005	0.005	0.005
	a :	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂
	b :	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄
	c :	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP
	d :	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄
	B成分 (mmol)	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0
	C成分 (mmol)	CyiBuSi 0.5	CyiBuSi 0.5	CyiBuSi 0.5	CyiBuSi 0.5
重合条件	重合時間 (分)	60	60	60	60
	重合温度 (°C)	70	70	70	70
	水素分圧 (Mpa)	0.03	0.01	0.05	0.09
	全圧 (Mpa)	2.8	2.8	2.8	2.8
評価	重合活性 (kg/g-Ti)	1340	1260	2020	2170
	固有粘度 (dl/g)	3.3	4.0	2.1	1.7
	MFR (g/10 分)	0.3	0.1	2.6	9.0
	ヘプタン不溶分量 (wt%)	99.1	99.0	99.0	99.0

【表 4】

		比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
重合形式		気相	気相	気相	気相	気相	気相	スラリー
触媒	A成分(mmol)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
	a :	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂	Mg(OEt) ₂
	b :	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄
	c :	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP
	d :	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄
	B成分(mmol)	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0	TEA 2.0
	C成分(mmol)	DCPDMS 0.05	DCPDMS 0.05	DCPDMS 0.05	DCPDMS 0.05	DCPDMS 0.05	CyiBuSi 0.05	CyiBuSi 0.05
重合条件	重合時間 (分)	60	60	60	60	60	60	60
	重合温度 (°C)	70	70	70	70	70	70	70
	水素分圧 (Mpa)	0.03	0.01	0.05	0.09	0	0	0.03
	全圧(Mpa)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
評価	重合活性 (kg/g-Ti)	1310	1050	1950	2120	960	790	980
	固有粘度(dI/g)	4.0	5.2	2.8	2.3	5.5	4.2	5.5
	MFR (g/10分)	0.1	0.03	0.7	2.5	0.02	0.08	0.02
	ヘプタン不溶分量(wt%)	99.1	99.0	99.0	99.0	99.0	99.1	99.0

産業上の利用分野

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、バルク重合時や気相重合時の重合活性が高く、また、少量の水素添加により、優れた熔融流動性や立体規則性を有するオレフィン重合体を与えるバルク重合用触媒や気相重合用触媒、これらの触媒を用いた α -オレフィン化合物の重合方法、およびこれらの触媒を用いることにより、優れた立体規則性や熔融流動性を有するオレフィン重合体を提供することができるようになった。

請 求 の 範 囲

1. α -オレフィン化合物を水素存在下にバルク重合するための触媒であって、下記(A)～(C)成分を接触させてなることを特徴とするバルク重合用触媒。

(A) (a) マグネシウム化合物と、

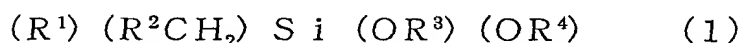
(b) 四塩化チタンと、

(c) フタル酸ジアルキル（アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。）と、

からなる固体触媒成分

(B) 有機アルミニウム化合物

(C) 下記一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物

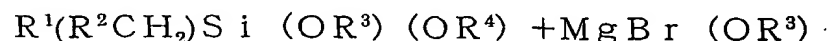
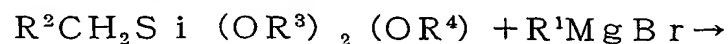


[一般式(1)中、 R^1 は、炭素数3～12の脂環式炭化水素基、 R^2 は、炭素数3～20の分岐状炭化水素基、 R^3 および R^4 は、炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

2. 前記(C)成分における R^1 が、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基であることを特徴とする請求項1に記載のバルク重合用触媒。

3. 前記(C)成分が、シクロペンチルイソブチルジメトキシシランまたはシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランであることを特徴とする請求項1または2に記載のバルク重合用触媒。

4. 前記(C)成分が、以下の反応式により得られる有機ケイ素化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のバルク重合用触媒。



[反応式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 お

よびR⁴と同様の内容である。]

5. 触媒活性を600kg/gTi以上の値とすることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のバルク重合用触媒。

6. 前記(A)成分が、(d)成分として、さらに四塩化ケイ素を接触させて得られる固体触媒成分であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のバルク重合用触媒。

7. 前記(A)成分が、以下の工程①～③を順次を実施して得られる固体触媒成分であることを特徴とする請求項6に記載のバルク重合用触媒。

- ① (a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素とを接触させる工程
- ② (c) フタル酸ジアルキル(アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。)を接触させる工程
- ③ (b) 四塩化チタンを高温状態で接触させる工程

8. 前記(A)成分が、以下の工程①～④を順次を実施して得られる固体触媒成分であることを特徴とする請求項6に記載のバルク重合用触媒。

- ① (a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素とを接触させる工程
- ② (c) フタル酸ジアルキル(アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。)を接触させる工程
- ③ (b) 四塩化チタンを高温状態で接触させる工程
- ④ 炭化水素系溶剤を用いて洗浄後、(b) 四塩化チタンをさらに添加して、高温状態で接触させる工程

9. 下記(A)～(C)成分を接触させてなるバルク重合用触媒を用いて、水素存在下に α -オレフィン化合物をバルク重合することを特徴とするバルク重合方法。

(A) (a) マグネシウム化合物と、

- (b) 四塩化チタンと、
 (c) フタル酸ジアルキル（アルキル基は炭素数 3 ～ 20 の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。）と、
 からなる固体触媒成分
 (B) 有機アルミニウム化合物
 (C) 下記一般式 (1) で表わされる有機ケイ素化合物

$$(R^1)(R^2CH_2)Si(OR^3)(OR^4) \quad (1)$$
 [一般式 (1) 中、 R^1 は、炭素数 3 ～ 12 の脂環式炭化水素基、 R^2 は、炭素数 3 ～ 20 の分岐状炭化水素基、 R^3 および R^4 は、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。]

10. 前記水素分圧を 0.01 ～ 5 MPa の範囲内の値とすることを特徴とする請求項 9 に記載のバルク重合方法。

11. 前記 α -オレフィン化合物が、プロピレンであることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載のバルク重合方法。

12. 下記 (A) ～ (C) 成分を含むバルク重合用触媒を用いて、水素存在下に α -オレフィン化合物をバルク重合して得られることを特徴とするオレフィン重合体。

- (A) (a) マグネシウム化合物と、
 (b) 四塩化チタンと、
 (c) フタル酸ジアルキル（アルキル基は炭素数 3 ～ 20 の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。）と、
 からなる固体触媒成分
 (B) 有機アルミニウム化合物
 (C) 下記一般式 (1) で表わされる有機ケイ素化合物

$$(R^1)(R^2CH_2)Si(OR^3)(OR^4) \quad (1)$$
 [一般式 (1) 中、 R^1 は、炭素数 3 ～ 12 の脂環式炭化水素基、 R^2 は、炭素数

3～20の分岐状炭化水素基、 R^3 および R^4 は、炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

13. JIS-K7210に準拠し、230℃、2.16kgf/cm²の条件で測定されるオレフィン重合体のメルトフローレートを0.01～500g/10分の範囲内の値とすることを特徴とする請求項12に記載のオレフィン重合体。

14. 前記オレフィン重合体のメルトフローレートの絶対値をMIとし、バルク重合時の水素分圧(MPa)を P_H とし、バルク重合時の全圧(MPa)を P_T としたときに、以下の関係式(2)を満足することを特徴とする請求項13に記載のオレフィン重合体。

$$MI \geq 1.0 \exp(10.5 \times P_H / P_T) \quad (2)$$

15. ソックスレー抽出装置を用いて、沸騰ヘプタン溶媒使用、抽出時間5時間の条件で測定されるオレフィン重合体のヘプタン不溶分量を90重量%以上の値とすることを特徴とする請求項12～14のいずれか一項に記載のオレフィン重合体。

16. α -オレフィン化合物を水素存在下に気相重合するための触媒であって、下記(A)～(C)成分を接触させてなることを特徴とする気相重合用触媒。

(A) (a) マグネシウム化合物と、

(b) 四塩化チタンと、

(c) フタル酸ジアルキル(アルキル基は炭素数3～20の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。)と、

からなる固体触媒成分

(B) 有機アルミニウム化合物

(C) 下記一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物

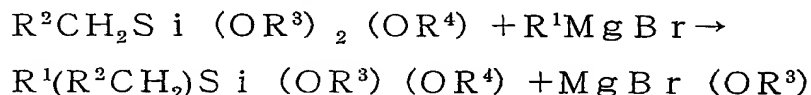


[一般式(1)中、 R^1 は、炭素数3～12の脂環式炭化水素基、 R^2 は、炭素数3～20の分岐状炭化水素基、 R^3 および R^4 は、炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

17. 前記(C)成分における R^1 が、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基であることを特徴とする請求項1に記載の気相重合用触媒。

18. 前記(C)成分が、シクロペンチルイソブチルジメトキシシランまたはシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランであることを特徴とする請求項16または17に記載の気相重合用触媒。

19. 前記(C)成分が、以下の反応式により得られる有機ケイ素化合物であることを特徴とする請求項16～18のいずれか一項に記載の気相重合用触媒。



[反応式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 と同様の内容である。]

20. 触媒活性を700kg/gTi以上の値とすることを特徴とする請求項16～19のいずれか一項に記載の気相重合用触媒。

21. 前記(A)成分が、(d)成分として、さらに四塩化ケイ素を接触させて得られる固体触媒成分であることを特徴とする請求項16～20のいずれか一項に記載の気相重合用触媒。

22. 前記(A)成分が、以下の工程①～③を順次を実施して得られる固体触媒成分であることを特徴とする請求項21に記載の気相重合用触媒。

①(a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素とを接触させる工程

② (c) フタル酸ジアルキル (アルキル基は炭素数 3 ～ 20 の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。) を接触させる工程

③ (b) 四塩化チタンを高温状態で接触させる工程

23. 前記 (A) 成分が、以下の工程①～④を順次を実施して得られる固体触媒成分であることを特徴とする請求項 21 に記載の気相重合用触媒。

① (a) マグネシウム化合物と、(d) 四塩化ケイ素とを接触させる工程

② (c) フタル酸ジアルキル (アルキル基は炭素数 3 ～ 20 の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。) を接触させる工程

③ (b) 四塩化チタンを高温状態で接触させる工程

④炭化水素系溶剤を用いて洗浄後、(b) 四塩化チタンをさらに添加して、高温状態で接触させる工程

24. 下記 (A) ～ (C) 成分を接触させてなる気相重合用触媒を用いて、水素存在下に α -オレフィン化合物を気相重合することを特徴とする気相重合方法。

(A) (a) マグネシウム化合物と、

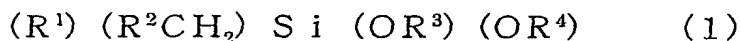
(b) 四塩化チタンと、

(c) フタル酸ジアルキル (アルキル基は炭素数 3 ～ 20 の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。) と、

からなる固体触媒成分

(B) 有機アルミニウム化合物

(C) 下記一般式 (1) で表わされる有機ケイ素化合物



[一般式 (1) 中、 R^1 は、炭素数 3 ～ 12 の脂環式炭化水素基、 R^2 は、炭素数 3 ～ 20 の分岐状炭化水素基、 R^3 および R^4 は、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。]

25. 前記水素分圧を 0.01 ～ 5 MPa の範囲内の値とすることを特徴と

する請求項 24 に記載の気相重合方法。

26. 前記 α -オレフィン化合物が、プロピレンであることを特徴とする請求項 24 または 25 に記載の気相重合方法。

27. 下記 (A) ~ (C) 成分を含む気相重合用触媒を用いて、水素存在下に α -オレフィン化合物を気相重合して得られることを特徴とするオレフィン重合体。

(A) (a) マグネシウム化合物と、

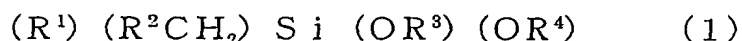
(b) 四塩化チタンと、

(c) フタル酸ジアルキル (アルキル基は炭素数 3 ~ 20 の直鎖状炭化水素基または分岐状炭化水素基を表わす。) と、

からなる固体触媒成分

(B) 有機アルミニウム化合物

(C) 下記一般式 (1) で表わされる有機ケイ素化合物



[一般式 (1) 中、 R^1 は、炭素数 3 ~ 12 の脂環式炭化水素基、 R^2 は、炭素数 3 ~ 20 の分岐状炭化水素基、 R^3 および R^4 は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。]

28. JIS-K7210 に準拠し、230℃、2.16 kgf/cm² の条件で測定されるオレフィン重合体のメルトフローレートを 0.01 ~ 500 g/10 分の範囲内の値とすることを特徴とする請求項 27 に記載のオレフィン重合体。

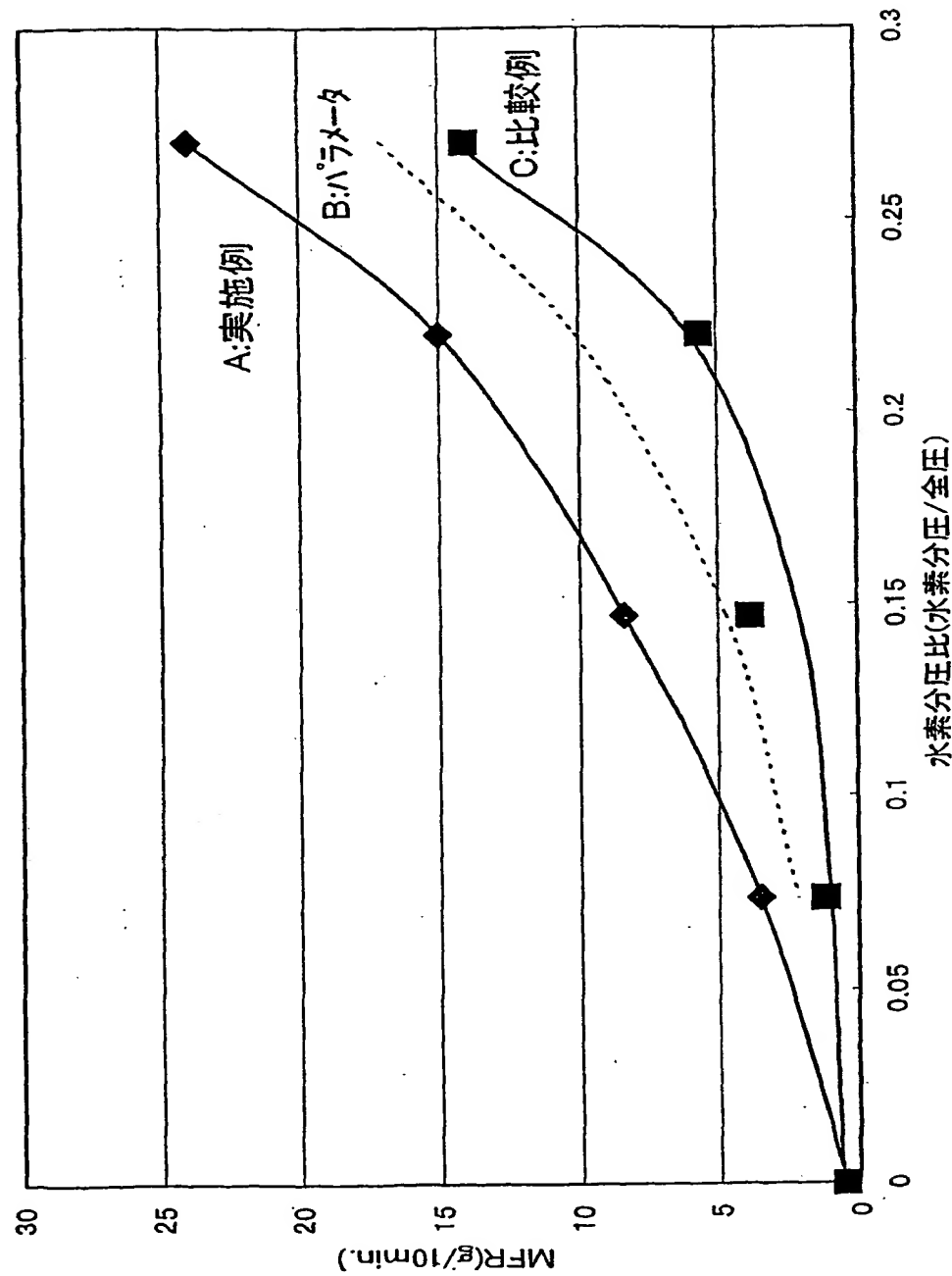
29. 前記オレフィン重合体のメルトフローレートの絶対値を M_I とし、気相重合時の水素分圧 (MPa) を P_H とし、気相重合時の全圧 (MPa) を P_T としたときに、以下の関係式 (3) を満足することを特徴とする請求項 27 または 28 に記載のオレフィン重合体。

$$MI \geq 0.045 \exp(155 \times P_H / P_T) \quad (3)$$

30. ソックスレー抽出装置を用いて、沸騰ヘプタン溶媒使用、抽出時間5時間の条件で測定されるオレフィン重合体のヘプタン不溶分量を90重量%以上の値とすることを特徴とする請求項27～29のいずれか一項に記載のオレフィン重合体。

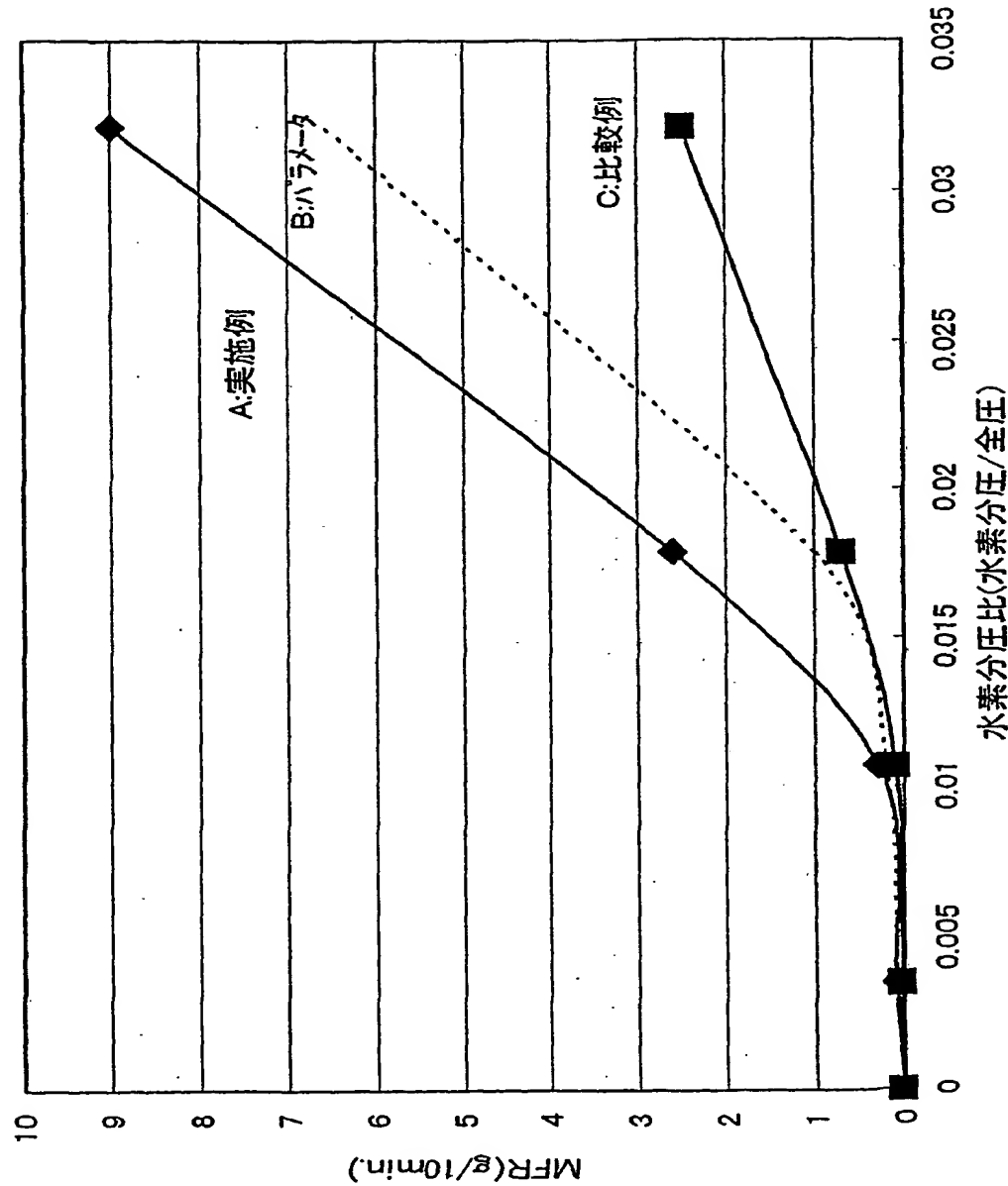
THIS PAGE BLANK (USPTO)

第1図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

第2図



THIS PAGE BLANK (user)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F 4/654, C08F 4/658, C08F 10/00, C08F 2/02, C08F 2/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F 4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-227707 A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 17 August, 1992 (17.08.92), Claims 3, 4; Par. Nos. 0045 to 0049, 0051 to 0054, 0090 to 0093, 0097 to 0101, 0103	1-3, 5-18, 20-30
Y	& EP, 452916, A1 & CA, 2040598, A & US, 5194531, A	4, 19
X	JP 8-509263 A (Appryl S.N.C.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims; page 8, lines 17 to 27; page 11, lines 15 to 18; page 11, line 22 to page 12, line 1; example 18	1-3, 5, 9-18, 20, 24-30
Y	& WO, 95/22568, A1 & CA, 2160806, A & EP, 702701, A1 & CN, 1123552, A	4, 6-8, 19, 21-23
X	EP 376084 A2 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED), 04 July, 1990 (04.07.90), Claims; page 4, line 49 to page 5, line 4; page 7, line 38 to page 11, line 26; page 11, lines 38-41; lines 48 to 49	1-3, 5, 9-18, 20, 24-30
Y	& JP, 2-163104, A & US, 5023223, A	4, 6-8, 19, 21-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2000 (10.07.00)Date of mailing of the international search report
18 July, 2000 (18.07.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-359904 A (Showa Denko K.K.), 14 December, 1992 (14.12.92), Claims, Column 3, line 29; Column 4, lines 20 to 21; Column 9, lines 27 to 29; Column 10, lines 1 to 4 (Family: none)	1-3, 5-18, 20-30
Y		4, 19
Y	US 4958041 A (Jurgen Graefe et al), 18 September, 1990 (18.09.90), Claims & EP, 348693, A2 & CA, 1334673, A & JP, 2-53791, A	4, 19
Y	EP 319913 A2 (IDEMITSU PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED), 14 June, 1989 (14.06.89), Claims & US, 5354820, A & CA, 1339239, A & JP, 1-149806, A & JP, 1-149807, A	6-8, 21-23
A	JP 8-59730 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 05 March, 1996 (05.03.96), Claims; Par. Nos. 0001, 0034 (Family: none)	1-30

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 4/654, C08F 4/658, C08F 10/00, C08F 2/02, C08F 2/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-227707, A (出光石油化学株式会社) 17. 8月. 1992 (17. 08. 92), 請求項3, 4, 段 落0045-0049, 0051-0054, 0090-009	1-3, 5-18, 20-30
Y	3, 0097-0101, 0103&EP, 452916, A1& CA, 2040598, A&US, 5194531, A	4, 19
X	JP, 8-509263, A (アプリル エス. エヌ. セー.) 1. 10月. 1996 (01. 10. 96), 特許請求の範囲、 8頁17-27行、11頁15-18行、同頁22行-12頁1	1-3, 5, 9-18, 20, 24-30
Y	行、実施例18&WO, 95/22568, A1&CA, 2160	4, 6-8, 19,

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 07. 00

国際調査報告の発送日

18.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	806, A&EP, 702701, A1&CN, 1123552, A	21-23
X	EP, 376084, A2 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 4. 7月. 1990 (04. 07. 90), 特許請求の範囲、4 頁49行-5頁4行、7頁38行-11頁26行、同頁38-41	1-3, 5, 9-18, 20, 24-30
Y	行、48-49行&JP, 2-163104, A&US, 5023 223, A	4, 6-8, 19, 21-23
X	JP, 4-359904, A (昭和電工株式会社) 14. 12月. 1992 (14. 12. 92), 特許請求の範囲 3欄29行、4欄20-21行、9欄27-29行、10欄1-4	1-3, 5-18, 20-30
Y	行 (ファミリーなし)	4, 19
Y	US, 4958041, A (Jurgen Graefe et al) 18. 9月. 1990 (18. 09. 90) 特許請求の範囲&E P, 348693, A2&CA, 1334673, A&JP, 2- 53791, A	4, 19
Y	EP, 319913, A2 (IDEMITSU PETROCHEMICAL COMPANY L IMITED), 14. 6月. 1989 (14. 06. 89), 特許請求 の範囲&US, 5354820, A&CA, 1339239, A& JP, 1-149806, A&JP, 1-149807, A	6-8, 21-23
A	JP, 8-59730, A (三菱化学株式会社) 5. 3月. 1996 (05. 03. 96), 特許請求の範囲、段 落0001, 0034 (ファミリーなし)	1-30

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
 (PCT 18 条、PCT 規則43、44)

出願人又は代理人 S O O の書類記号 P O 5 6 6 W O O O	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 3 2 3 2	国際出願日 (日.月.年) 1 9 . 0 5 . 0 0	優先日 (日.月.年) 1 9 . 0 5 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) ソニー株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
 この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 15 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl. H04L 12/28
G06F 13/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl. H04L 12/28
G06F 13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国公開実用新案公報 1971-2000
日本国実用新案公報 1926-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), INSPEC (DIALOG), JICST ファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Interface, Vol.23 No.1, 01.01 月.1997 (01.01.1997), (東京, CQ 出版), 鈴木昌則 他, 「IEEE1394-1995 (Fire Wire) のリアルタイム転送モードとマルチメディア対応プロトコル」, pages.136-146, 第30 図等参照, (isochronous コネクションに Plug Control Register を用いた構成)	1, 11, 18
X	bit, Vol.31 No.3, 01.03 月.1999 (01.03.99), (東京, 共立出版), 山崎俊太郎 他, 「IEEE1394 マルチメディアネットワーク技術」, pages.113-123, 第5 節 第9 図参照, (isochronous コネクションに Plug Control Register を用いた構成)	1, 11, 18

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 07. 00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

猪瀬 隆広

5X

9560

電話番号 03-3581-1101 内線 3594

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PY	EP,930747,A1 (NEC CORPORATION) 21.07 月.1999 (21.07.99) & JP,11-205363,A , (ノード ID と機器固有識別 ID の対応表を作成する構成)	1,4,11,14,18
PY	EP,994421,A2 (Pioneer Corporation) 16.04 月.2000 (16.04.00) & JP,2000-124928,A, 第 12,13 図等参照 (bus reset 前後で通信を継続させるための構成)	4,14
A	JP,10-285196,A (松下電器産業株式会社) 23.10 月.1998 (23.10.98) ファミリーなし, (プラグコントロールレジスタの構成等)	1-18
A	1394 TRADE ASSOCIATION, "AV/C Digital Interface Command Set General Specification", Version 3.0, April 15, 1998 (http://www.1394TA.org), (AV/C コマンドの参考)	1-18
PA	JP,2000-138730,A (ソニー株式会社) 16.05 月.2000 (16.05.00) & SG,72956,A1 & CN, 1249593,A , (プラグコントロールレジスタの構成等)	1-18

THIS PAGE BLANK (USPTO)